Prix Gobley
1901 (2)

Sur une Méthode de détermination de la Densité des Corps solides applicable à l'Étude des Précipités.

Mémoire présenté pour le prix Gobley (1901)

par
Ernest Dumesnil
Préparateur du Cours de Toxicologie,

1/

Première Partie

DENSITE DES CORPS SOLIDES.

Généralités - Nous possédons des méthodes très exactes pour déterminer la densité des corps et notamment des corps solides. Cette détermination revient on le sait, à connaître le volume d'un certain poids d'un corps, la densité à une température donnée étant fixée par le quotient $\frac{P}{V}$ du poids par le volume à la température considérée.

Le poids P est donné très exactement par la balance ; Le volume V est donné par plusieurs procédés, tels sont le procédé du flacon celui de la balance hydrostatique, ou encore au moyen de l'aréomètre de Nicholson, du voluménomètre. Cependant ces procédés ne peuvent être appliqués dans tous les cas, notamment dans la détermination de la densité des précipités considérés dans l'état où ils se forment ou du moins n'ayant subi aucune opération, lavage ou dessiccation capable d'en modifier la constitution ou l'agrégation moléculaire. La méthode que nous proposons et qui fait l'objet de ce travail, permet au contraire de réaliser ces conditions au surplus, peut-être pourrait-on l'employer avec avantage, dans la détermination de la densité des substances visqueuses, des substances pulvérulentes, des fibres textiles, corps pour lesquels on a proposé différents procédés peu pratiques, ou peu

exacts.

PRINCIPE

Soit un corps solide quelconque de volume X, le poids étant P.

Ce corps est introduit dans un vase jaugé avec M parties d'un corps auxiliaire M liquide ou solide, n'ayant sur lui aucune action physique ou chimique.

On complète le volume V du vase jaugé au moyen d'un liquide approprié L capable de dissoudre le corps M sans exercer sur lui d'autres actions physiques ou chimiques, et n'ayant aucune action dissolvante, sur le solide dont on recherche la densité.

Dans un premier essai préalable on a dissous m parties du corps M dans un volume de liquide L tel que le mélange occupe le volume V.

Ces deux systèmes renferment ainsi un même poids d'un corps soluble; mais il est bien évident que dans le premier, en raison du volume du solide en expérience, un volume donné, soit par exemple $\frac{V}{10}$ du liquide qui l'entoure, est plus riche en matière soluble M que le même volume $\frac{V}{10}$ du liquide du deuxième système: en effet, dans le premier cas, m parties ont été dissoutes dans le volume V - X, et dans le second dans le volume V.

Supposons que par un moyen quelconque, physique ou chimique, nous ayons trouvé dans $\frac{V}{10}$ du liquide du premier système un poids p du corps M, dans $\frac{V}{10}$ du liquide du deuxième système, un poids p' du même corps; il est clair, que ces deux poids p et p' sont entre eux inversement proportionnels aux volumes totaux des liquides sur lesquels on a fait le même prélèvement, ce qui fournit la relation.

$$\frac{p}{p'} = \frac{V}{V - X}$$

De cette proportion, on tire

$$p\ (V - x) = p'V$$

$$p\ V - pX = p'V$$

$$X = \frac{pV - p'V}{p} = \frac{V\ (p - p')}{p}$$

ce qui donne la valeur de X, volume du corps solide, en fonction d'éléments connus.

Le quotient $\frac{P}{X}$ donne la densité du corps à la température de détermination de son volume. Cette densité est ainsi obtenue par deux essais physiques ou par deux dosages.

Quelques exemples feront mieux comprendre le mécanisme de la méthode dont nous venons d'indiquer le principe.

APPLICATIONS

1er exemple - Proposons-nous de rechercher la densité du verre.

Dans un ballon jaugé de 50 ccm^3, on introduit un poids donné de verre, soit ce poids obtenu par double pesée égal à 16 gr. 2428, puis on ajoute au moyen d'une pipette 30 ccm^3 d'

4

d'une solution d'hyposulfite de soude à 15 °/o environ, et on complète le volume de 50 cm^3 avec de l'eau distillée; on rend le mélange homogène par l'agitation, puis on prélève 20 cm^3 de liquide. Dans un deuxième essai, on a ajouté à 30 cm^3 de la même solution d'hyposulfite de l'eau distillée pour amener le volume à 50 cm^3; on prélève de cette solution, 20 cm^3. A chacune de ces prises d'essai au moyen d'une burette graduée on ajoute goutte à goutte une solution d'iode N/5 jusqu'à ce qu'une goutte produise une coloration jaune persistante.

Le premier essai a exigé pour cela 43 cm^3 5 de la solution d'iode, le second 37 cm^3 7.

Les quantités d'hyposulfite contenues dans les prises d'essai sont évidemment proportionnelles respectivement au nombre de centimètres cubes de solution d'iode qu'il a fallu employer, aussi est-il inutile d'en calculer les poids réels. En appliquant la relation "Les volumes des liquides des deux systèmes sont inversement proportionnels aux quantités d'hyposulfite trouvées dans un même volume de chacun d'eux, on pose en appelant X le volume du liquide en contact avec le verre

$$\frac{50}{X} = \frac{43.5}{37,7}$$

d'où l'on tire

$$X = \frac{50 \times 377}{435} = 43,3333$$

Le volume occupé par le verre est donc:

50 - 43,3333 = 6,6667

son poids étant 16 gr. 2428

la densité de ce corps = $\frac{16,2428}{6,6667}$ = 2,436

La densité prise par le procédé du flacon à la température du laboratoire (16°) était 2,442. Les chiffres comme on le voit sont très voisins.

On conçoit facilement qu'on puisse suivant les cas remplacer le dosage d'hyposulfite par un dosage acidimétrique, volumétrique ou gravimétrique quelconque.

2e Exemple - Un autre exemple de détermination de la densité du même corps, en utilisant la méthode polarimétrique montrera combien le procédé est général.

Dans un ballon de 50 cm³, on introduit une certaine quantité de verre soit 14 gr. 2459, puis 20 cm³ d'une solution concentrée de dextrine pure et enfin une quantité suffisante d'eau distillée pour compléter le volume de 50 cm³; on fait un second essai avec 20 cm³ de la même solution de dextrine pour 50 cm³ de volume total.

Après agitation, on examine chaque liquide au polarimètre.

Soient les déviations respectives: + 32° 24' et + 28°37', observées dans un même tube de deux décimètres, exactement séché, ou en minutes :

6/

1944'

1717'

Ces déviations étant proportionnelles aux quantités de dextrine contenues dans un même volume de chacun des deux liquides, ces quantités étant elles-mêmes inversement proportionnelles aux volumes totaux des liquides de chaque essai, On pose en désignant par X le volume du liquide en contact avec le verre:

$$\frac{50}{X} = \frac{1944}{1717}$$

d'où l'on tire:

$$X = \frac{50 \times 1717}{1944} = 44,1615$$

Le volume occupé par le verre est:

50 - 44,1615 = 5,8385

et sa densité = $\frac{14,2459}{5,8385}$ = 2,439

Nous verrons un peu plus loin, les moyens nombreux qui permettent de faire ces déterminations lorsqu'on a affaire à des corps solubles ou insolubles dans l'eau; on peut voir dès maintenant par ces deux seuls exemples que la méthode comporte une grande précision.

Conditions générales d'application de la méthode -

Celles-ci sont de deux sortes:

1° Le corps dont on veut connaitre le Volume et la substance employée comme auxiliaire doivent n'avoir entre eux

aucune influence soit d'ordre physique, soit d'ordre chimique ; ainsi, dans l'exemple que nous venons de citer, le verre était absolument insoluble, et dans le corps à doser et dans le véhicule. D'autre part, le corps à doser ne doit point se fixer sur la substance dont on prend la densité, en donnant une combinaison moléculaire ou simplement à la façon de certains corps qui sont retenus par les corps poreux; ces raisons n'ont pas besoin d'être développées, elles s'imposent d'elles-mêmes.

2°. En outre, les corps employés comme auxiliaires en remplissant les conditions énoncées plus haut, doivent être très exactement dosables, d'une façon ou d'une autre, et le dosage doit être rigoureux quel que soit le degré de dilution ; c'est ainsi que si l'on emploie la méthode polarimétrique, le pouvoir rotatoire de la substance auxiliaire doit être dans le véhicule choisi, proportionnel à la dilution.

Précautions - Les précautions dont il est nécessaire de tenir compte portent sur la température, sur le volume des vases, et les poids de la substance auxiliaire.

Il est évident que les deux essais, doivent être à la même température, pour que des volumes des liquides prélevés sur chacun d'eux au moyen d'un même instrument de mesure, pour y faire les dosages convenables soient véritablement identiques.

8)

Les volumes des récipients jaugés dont on fait usage doivent être rigoureusement exacts ou du moins on doit connaitre le rapport exact de ces volumes - Il conviendrait d'ailleurs, pour avoir des résultats absolus et rigoureux, d'opérer dans des vases jaugés au mercure.

Les corps employés comme auxiliaires sont pour plus de commodité en solution dans un véhicule quelconque, mais on tient compte non des volumes de cette solution qu'on introduit dans chaque essai, mais de leurs poids, ceux-ci sont plus aisément appréciables, et il est aisé de faire subir aux résultats les corrections nécessaires. Pour faire les prélèvements d'un même volume des liquides des deux essais, il faut éviter, surtout dans les déterminations de densité des précipités, l'emploi des pipettes dans lesquelles, la différence dans la vitesse d'écoulement des liquides, et la graduation qui pratiquement est faite non par écoulement mais par remplissage, influent sur le volume à mesurer. Il convient de se servir de petits ballons à col étroit qu'on peut souffler soi-même très facilement, et dont on détermine le volume relatif une fois pour toutes.

Corrections - Celles-ci tiennent aux poids différents de la substance employée comme auxiliaire, introduits dans chaque essai; elles sont très simples.

Supposons qu'ayant employé la dextrine comme corps au-

xiliaire nous ayons mis en expérience dans chaque essai, 10 cem^3 d'une solution de cette substance, que les poids introduits soient

10 gr. 6524

10 gr. 7215

et que les déviations soient respectivement en minutes

1956'

1824' pour la solution-type.

Cette dernière déviation est évidemment trop forte puisqu'on a introduit un poids trop considérable de substance active dans l'essai correspondant; si ce poids au lieu d'être 10 gr.7215 avait été 10 gr.6524. la déviation aurait été:

$$\frac{1824' \times 10,6524}{10,7215} = 1812'2$$

les dosages deviennent ainsi comparables et permettent de faire une détermination exacte.

En résumé, toutes ces conditions étant remplies et ces précautions prises, la méthode employée importe peu, les procédés physiques fondés sur le pouvoir rotatoire ou d'autres propriétés bien connues, les dosages colorimétriques aussi bien que les méthodes d'analyse chimique, soit volumétriques, soit par pesées, peuvent être utilisées indifféremment; on donnera le choix à celles qui restant le plus exactes, seront aussi plus rapides.

Emploi des méthodes physiques.

Parmi celles-ci, celle pratiquement utilisable est fondée sur l'emploi du pouvoir rotatoire. La mesure des indices de réfraction, les dosages colorimétriques manqueraient certainement de rigueur; nous n'avons pas d'ailleurs étudié ces cas particuliers.

Corps insolubles dans l'eau. Dans ce cas on peut employer avec avantage, comme corps auxiliaire la dextrine en solution aqueuse concentrée; cette substance possède un pouvoir rotatoire proportionnel à sa dilution, en outre il est suffisamment considérable pour que la cause d'erreur provenant de la limite de précision du polarimètre n'influe pas d'une façon appréciable sur les résultats; nous avons donné plus haut un exemple de détermination de densité du verre en utilisant la dextrine. Nous avons employé dans tous ces essais la dextrine très pure obtenue par le procédé décrit par A. Villiers (1) c'est à dire par fermentation butyrique de l'emploi d'amidon.

Corps solubles dans l'eau - Si l'expérience doit porter sur un corps soluble dans l'eau, comme le sucre de canne, l'acide tartrique, la mannite, etc., on pourra employer comme substance active l'essence de térébenthine, et comme véhicules des huiles grasses non douées de pouvoir rotatoire; dans ces

(1) C.R. t. 112. p. 435 et T. 113 p. 144.

conditions l'essence de térébenthine a un pouvoir rotatoire proportionnel à la dilution, et ce n'est pas le cas lorsque cette essence est dissoute, dans les autres solvants organiques (2)

Il n'est pas indifférent cependant d'employer une huilé grasse quelconque; nous avons examiné quelques-uns de ces corps gras au polarimètre et voici les déviations observées, dans un tube de deux décimètres à la température de 15°.

Huile d'arachide	0
Huile de coton	0
Huile de sésame	+ 1° 10'
Huile d'olive	+ 6' à 8'
Huile de lin	- 38' à 40'

Il faudra donc donner la préférence à l'huile d'arachide et à l'huile de coton qui n'ayant pas d'action sur la lumière polarisée ne sont pas susceptibles de fausser les résultats.

Exemple - Dans cet exemple où nous avons déterminé la densité de l'acide tartrique, nous avons cependant fait usage de l'huile d'olive, et la cause d'erreur, comme le résultat l'atteste n'est pas dans ce cas exagérée.

24 gr. 5297 d'acide tartrique ont été introduits dans un ballon jaugé de 55 cm^3 puis on a ajouté 20 cm^3 d'essence de térébenthine et quantité suffisante d'huile d'olive pour

(2) Freundler C.R. t.117,p.556 et Aignan,Thèse de la Faculté de Paris,1893.

compléter le volume de 55 cm^3; dans un second essai, on a introduit dans un ballon identique de 55 cm^3, 20 cm^3 d'essence de térébenthine et on a complété le volume avec de l'huile d'olive. Les mélanges de liquides ayant été rendus homogènes par l'agitation, l'essai N° 1 filtré et examiné au polarimètre a donné une déviation de 28°33'7 et l'essai-type 21°17'2, chacun dans le même tube de deux décimètres.

Les déviations respectives en minutes sont:

$28 \times 60 + 33'7 = 1713'7$

$21 \times 60 + 17'2 = 1277'2$

et l'on pose:

$$\frac{55}{X} = \frac{1713'7}{1277'2}$$

$$X = \frac{55 \times 1277'2}{1713'7} = 40,9909$$

L'acide tartrique occupe donc le volume suivant:

$55 - 40,9909 = 14,0091$

sa densité est $\frac{24,5297}{14,0091.} = 1,750$

Les chiffres donnés par les auteurs sont les suivants:

1,75 (Richter)

1,739 (Buignet)

1,764 (Schiff)

Cette détermination a été faite sans aucune correction. Dans ces examens au polarimètre et pour éviter une cause d'

erreur résultant du défaut de parallélisme des deux disques de verre qui servent à boucher les tubes, on fait huit déterminations, les quatre premières en faisant tourner chaque fois le tube de 90° autour de son axe vertical, les quatre autres de même, mais après avoir retourné le tube, bout pour bout. On prend la moyenne des huit déviations, on obtient ainsi facilement des chiffres exacts à une minute près. De même il est préférable d'employer le même tube pour les deux déterminations que comporte chaque essai.

Emploi des méthodes chimiques.

Corps insolubles dans l'eau. Nous n'avons que l'embarras du choix des corps auxiliaires qui nous permettront par leur dosage exact de déterminer le volume d'un corps insoluble dans l'eau.

Nous avons indiqué dans l'exemple de la densité du verre l'emploi de l'hyposulfite de soude car le dosage volumétrique de ce corps au moyen de l'iode est d'une très grande précision, et d'autre part la manipulation est rapide. Mais on peut employer des composés facilement dosables par évaporation comme le sulfate d'ammonium et nombre d'autres sels anhydres.

Nous aurons l'occasion dans l'étude des précipités d'utiliser des corps pour lesquels les procédés de dosage sont longs mais qui en revanche donnent des résultats extrê-

mement précis; c'est ainsi que l'emploi de l'urée nous a rendu de grands services, car son dosage par transformation en chlorure d'ammonium et pesée de ce corps nous a fourni des indications absolues.

Corps solubles dans l'eau - S'il s'agit de corps tels que le sucre de canne, la mannite, on peut utiliser l'iode ensolution sulfocarbonique - le véhicule est donc le sulfure de carbone; on fait un dosage volumétrique de l'iode au moyen de l'hyposulfite de soude.

Voici le détail des opérations et les résultats:

1e Essai
- Sucre de betterave - 23 gr. 1680
- Solution d'iode dans CS^2 - 10 cm^3
- Sulfure de carbone, Q.S. pour compléter 50 cm^3

2e Essai
- Solution d'iode dans CS^2 - 10 cm^3
- Sulfure de carbone, Q.S. pour amener à 50 cm^3

On a prélevé sur chacun des mélanges 10 cm^3 de liquide et on a décoloré ces solutions au moyen de l'hyposulfite dissous dans l'eau.

Essai 1 - Hyposulfite - 51 cm.^{3}

Essai 2 - id. - 36 cm^{3}15

On a : $\frac{50}{X} = \frac{510}{361,5}$

et $X = \frac{361,5 \times 50}{510} = 35,4411$

Le volume du sucre est donc

$50 - 35,4411 = 14,5589$

et la densité: $\frac{23,1680}{14,5589} = 1,591$

La température était de 17° on n'a fait aucune correction; les chiffres des auteurs varient entre 1,595 (Maumené) et 1,61.

Applications - En résumé cette méthode évidemment plus longue que celle du picnomètre ne saurait remplacer cette dernière dans la plupart de ses applications. Cependant lorsqu'il s'agit de corps solubles dans l'eau, il convient de remarquer que les manipulations qu'exige notre procédé sont aussi rapides que les deux opérations qui consistent à prendre la densité du corps par rapport à un liquide intermédiaire et de celui ci par rapport à l'eau.

Elle serait certainement plus commode pour la détermination du poids spécifique des substances visqueuses, des fibres textiles.

Mais nous avons eu surtout pour but dans ce chapitre, d en indiquer par quelques exemples, le principe et les conditions d'emploi; nous allons l'utiliser dans la seconde partie

de ce travail pour étudier la densité et la composition des précipités; ~~nous montrerons comment~~ on peut l'appliquer en outre à la détermination de la composition des combinaisons moléculaires insolubles.

7

Deuxième PARTIE

Sur la densité et la composition des précipités.

CHAPITRE 1er:

Cas théorique - Cas pratique

L'application à la détermination de la densité des précipités de la méthode dont le mode opératoire général a été énoncé plus haut est théoriquement facile à réaliser. Produisons un précipité , le sulfate de baryte par exemple au moyen d'un poids donné d'acide sulfurique et d'un sel de baryum en excès en quantité également connue, puis amenons le mélange avec de l'eau distillée à un volume V pour une température T. Nous avons ainsi un système qui renferme du sulfate de baryte, de l'acide chlorhydrique et l'excès de chlorure de baryum; cet excès est donné par le calcul, on peut déterminer facilement la quantité de ce sel contenue dans un volume donné du liquide qui impregne le précipité, nous possédons ainsi tous les éléments qui nous permettront de calculer le volume et le poids du précipité.

En effet, soient:

Y, le volume du précipité à T

X, le volume du liquide qui l'imprègne

N, l'excès de $BaCl^2$ <u>trouvé</u> expérimentalement dans 10 cm^3 du

liquide filtré.

N' l'excès de $BaCl^2$ calculé dans le 1/10 du volume du mélange égal par conséquent au 1/10 de la différence entre le $BaCl^2$ total et le $BaCl^2$ correspondant à l'acide sulfurique mis en expérience

V, le volume total

P, le poids total: précipité + liquide

On pose:

$$\frac{V}{X} = \frac{N}{N'} \quad (1)$$

d'où l'on tire $x = \frac{V\,N'}{N}$ (1)

On a également: $X + Y = V$ (2)

d'où $X = V - Y$ (2)

en portant cette valeur de X dans l'équation (1)

on a $V - Y = \frac{V\,N'}{N}$ ou $N\,V - N\,Y = V\,N'$

$$Y = \frac{V\,(N - N')}{N}$$

On a ainsi le volume du précipité, son poids théorique est donné par le calcul, mais il est préférable de trouver expérimentalement son poids réel

Soit d la densité à T du liquide en contact avec le précipité

Son poids = d X

le poids du précipité est égal à la différence entre le poids total P et le poids du liquide.

soit: $P - d\,X$

et la densité du précipité à la température T:

$$D = \frac{P - d\,X}{\frac{V\,(N - N')}{N}} \qquad \text{ou} \qquad \frac{N\ (P - dX)}{V\ (N - N')}$$

Cette façon de calculer par différence le poids du précipité permet comme on le voit de tenir compte de l'état plus ou moins hydraté du précipité, le calcul théorique au contraire entraînerait l'incertitude sur ce point.

Cette méthode nous donne donc la densité d'un précipité de sulfate de baryum préparé avec de l'acide sulfurique et du chlorure de baryum en excès et en supposant que le précipité formé est constitué par du sulfate de baryum plus ou moins hydraté.

C'est un cas tout théorique. C'est qu'en effet, on sait et nous en aurons la confirmation plus loin, dans l'étude détaillée du sulfate de baryte précipité, que celui-ci entraîne avec lui une proportion plus ou moins considérable de chlorure de baryum; cette portion fixée diminue par conséquent la teneur en ce dernier sel du liquide en contact avec le précipité, et comme cette teneur est précisément un facteur essentiel du calcul, il est impossible dès lors d'arriver à un résultat exact: on conçoit en effet que par le fait de cette fixation, N peut devenir égal à N', et l'équation

$$\frac{V}{X} = \frac{N}{N'}$$ conduit à un résultat absurde.

Plaçons-nous donc dans le cas pratique qui se trouve réalisé dans l'exemple suivant: Un précipité formé en présence d'un excès de réagissant, entraîne mécaniquement dans sa précipitation, une quantité indéterminée de ce réagissant.

Mettons en contact un poids donné d'acide sulfurique avec un excès de chlorure de baryum egalement connu et amenons le mélange à un volume déterminé - Le sulfate de baryte formé a pu fixer du chlorure de baryum, de l'acide chlorhydrique et de l'eau; nous supposerons donc que le prépipité est formé d'un mélange ou si l'on veut constitue une combinaison moléculaire comprenant So^4 Ba et $Bacl^2 + H\,Cl + H^2O$

Voyons si nous pouvons au moyen des données suivantes, et dans l''affirmative par quelles relations, déterminer le volume de notre précipité et en même temps son poids; des équations simples nous permettront alors comme nous allons le montrer de calculer les quantités des substances fixées mécaniquement. Nous aurons ainsi déterminé la composition du précipité dans les conditions de l'expérience.

Nous désignerons donc sous le nom de précipité le mélange théorique complexe tel que nous l'avons envisagé plus haut.

Soient:

Q Poids du précipité ~~[illegible]~~ + poids du liquide qui l'entoure

P Poids de So^4Ba <u>calculé</u> anhydre formé dans l'expérience.

A Poids initial du chlorure de baryum mis en expérience.

Y Poids de $BaCl^2$ correspondant à P de sulfate.

N Excès de $BaCl^2$, contenu dans tout le liquide en contact, avec le précipité.

a Chlorure de baryum dosé dans 10 cem^3 du même liquide.

B Poids total de l'eau mise en expérience.

d densité à T du liquide en contact avec le précipité

V Volume total du mélange (précipité + liquide) à T

Δ H Cl correspondant à So^4H^2 employé

δ H Cl libre contenu dans le liquide

δ' H Cl libre dosé dans 10 cem^3 du même liquide,

et enfin

Y Volume du liquide

X Chlorure de baryum fixé sur le SO^4Ba

Z Eau fixée sur So^4Ba

U H Cl fixé sur So^4Ba

Si nous déterminons, Y, nous aurons par différence

V - Y, le volume du précipité

et tous les termes du problème seulement quatre inconnues ; certains termes en effet, tels que N et δ peuvent être exprimés en fonction de X et de U, appliquons-nous à trouver un système de quatre équations.

connus. comporte

On a:

$$A = Y + X + N \quad (1)$$

$BaCl^2$ total $Bacl^2$ corr à P et $Bacl^2$ fixé + $BaCl^2$ dissous (1)

$$B = Z + dy - (N + \delta) \quad (2)$$

Eau totale   Eau fixée –Poids du liquide $Bacl^2$ dissous, Hcl dissous

$$\Delta = U + \delta \quad (3)$$

Hcl corr^t à So^4H^2 – Hcl fixé   Hcl dissous

N est donné par le calcul

En effet on a $\frac{a}{10} = \frac{Y}{N}$ d'où $N = \frac{ay}{10}$

δ l'est également

on a $\frac{\delta'}{10} = \frac{\delta}{y}$ d'où $\delta = \frac{\delta' y}{10}$

Les équations s'écrivent alors de la façon suivante

$$A = \varphi - X + \frac{ay}{10} \quad (1)$$

$$B = Z + dy - \frac{ay}{10} - \frac{\delta' y}{10} \quad (2)$$

$$\Delta = \frac{u + \delta' y}{10} \quad (3)$$

De ces trois équations on tire respectivement les valeurs de X, Z, u, en fonction de y.

$$X = A - \varphi - \frac{ay}{10} = \frac{10A - 10\varphi - ay}{10} \quad (1)$$

$$Z = B - dy + \frac{ay}{10} + \frac{\delta' y}{10} = \frac{10B - 10\,dy + ay + \delta' y}{10} \quad (2)$$

$$u = \Delta - \frac{\delta' y}{10} = \frac{10\Delta - \delta' y}{10} \qquad (3)$$

Il nous reste à trouver une 4e équation - Il semble que pour établir celle-ci, il n'y ait qu'à appliquer le principe de la méthode de densité, tel que nous l'avons exposé plus haut, en tenant compte dans le calcul de la portion du corps qui au lieu de rester dissoute s'est fixée sur le précipité. Si cette fixation n'avait pas lieu, la quantité de chlorure de baryum, a, dosée dans 10 ccm^{3} du liquide filtré se trouverait augmentée d'une quantité a' laquelle est liée à X par la relation suivante.

$$\frac{a'}{X} = \frac{10}{Y}$$

d'où $a' = \frac{10\,X}{Y}$

de sorte que la quantité de chlorure de baryum trouvée dans 10 ccm^{3} de liquide serait:

$$a + \frac{10\,X}{Y}$$

on peut écrire alors en appliquant le principe général de notre méthode:

$$\frac{10\left(a + \frac{10\,X}{Y}\right)}{A - \varphi} = \frac{V}{Y} \qquad (4)$$

ou bien encore on peut admettre que l'excès calculé de chlorure de baryum n'est pas $A - \varphi$, puisqu'un poids X est en quelque sorte entré en réaction et l'excès calculé vrai serait

$$A - \varphi - X$$

L'équation devient alors:

$$\frac{10\ A}{A - \varphi - X} = \frac{V}{Y} \qquad (4\ bis)$$

Or la résolution de ces équations comme on peut le voir ci-après, ne nous conduit qu'à des identités.

En effet, pour l'équation (4)

Le volume V étant 100, on a en chassant les dénominateurs

$$10\ Y\ \frac{(aY + 10\ X)}{Y} = 100\ A - 100\ \varphi$$

$$\text{ou } 10\ aY + 100\ X = 100\ A - 100\ \varphi$$

Portons dans cette équation, la valeur de X (1) en fonction de y, on a

$$10\ ay + 100\ \left(\frac{10\ A - 10\ \varphi - ay}{10}\right) = 100\ A - 100\ \varphi$$

En opérant, et réduisant,

$$10\ ay + 100\ A - 100\ \varphi - 10\ ay = 100\ A - 100\ \varphi$$

$$0 = 0$$

L'équation (4 bis) conduit pareillement à une identité, En effet, on a en chassant, les dénominateurs

$$10\ ay = 100\ A - 100\ \varphi - 100\ x$$

puis portant la valeur de X en fonction de y

$$10\ ay = 100\ A - 100\ \varphi - 100\ \left(\frac{10\ A - 10\ \varphi - ay}{10}\right)$$

$$10\ ay = 100\ A - 100\ \varphi - 100\ A + 100\ \varphi + 10\ ay$$

$$0 = 0$$

Il était au reste facile de le prévoir.

L'indétermination est introduite dans les équations (4) et (4 bis) en même temps que l'expression du sel fixé sur le précipité: cette expression représente une relation, qu'on utilise de nouveau implicitement pour poser les équations (4) et (4 bis)

En effet, pour trouver la valeur de X en fonction de Y, il a été nécessaire d'introduire une donnée N calculée au moyen de A en fonction des volumes de liquide auxquels ces termes correspondent respectivement et c'est encore d'après le même raisonnement que l'on compare dans les équations (4) et (4 bis) l'excès du sel calculé à l'excès du sel trouvé dans un volume déterminé de liquide.

En résumé, comme on vient de le voir, les données précédentes sont insuffisantes pour établir une 4e équation, sans laquelle le problème reste insoluble. Il est nécessaire de trouver expérimentalement une nouvelle relation et pour cela nous avons théoriquement deux moyens à notre disposition.

1° Emploi d'un corps auxiliaire.

Un premier moyen consiste à introduire dans notre système, en même corps que les corps réagissants une quantité donnée d'une substance auxiliaire remplissant les conditions que nous indiquons plus loin.

Nous retombons ainsi dans le cas théorique.

Soit M le poids de ce corps employé comme auxiliaire et introduit avec le précipité que nous venons de former, le mélange occupant le volume V.

Soit m, le poids de ce corps M, trouvé expérimentalement dans 10 cm^3 du liquide filtré; y étant le volume total du liquide, on a

$$\frac{V}{Y} = \frac{m}{1/10\ M} \quad (4)$$

C'est une relation déterminée par des données nouvelles; elle forme la 4e équation cherchée.

2° Procédé des dilutions différentes

Un second moyen permet dans certains cas de résoudre le problème; on supprime l'emploi du corps auxiliaire.

Soient deux récipients de volumes V et V'; dans chacun d'eux on produit un même poids de précipité au moyen de quantités données des mêmes réagissants, dans les mêmes conditions.

Chaque mélange est filtré - dans un même volume de chacune des liqueurs obtenues on dose le réagissant en excès.

Soient X et Y les volumes respectifs des liquides des deux essais, m et m' les poids de réagissant trouvés dans un même volume de chacun d'eux et appelons v la différence des volumes V' - V

$$x + v = y \quad (1)$$

$$\frac{m}{m'} = \frac{y}{x} \quad (2)$$

Cette dernière relation exprimant que m et m' sont en raison inverse du volume des liquides sur lesquels on a fait

pour le dosage un même prélèvement.

De l'équation (1) on tire la valeur de X

$$X = y - v$$

En portant cette valeur dans l'équation (2)

On a $\frac{m}{m'} = \frac{Y}{Y - V}$

En opérant

$my - mv = m'y$

$my - m'y = mv$ et $y\,(m - m') = mv$

$$y = \frac{mv}{m - m'}$$

C'est la quatrième équation cherchée; de sorte qu'en employant l'un ou l'autre de ces deux moyens nous pouvons poser les 4 équations suivantes:

$$X = \frac{10\,A - 10\,\varphi - AY}{10} \qquad (1)$$

$$Z = \frac{10\,B - 10\,dy + ay + \delta' y}{10} \qquad (2)$$

$$U = \frac{10\,\Delta - \delta' y}{10} \qquad (3)$$

$$y = \frac{m}{1/10\,M} \quad (4) \qquad \text{ou } y = \frac{mv}{m - m'} \quad (4)$$

L'une ou l'autre de ces dernières équations donne directement la valeur de y, c'est à dire le volume du liquide en contact avec le précipité; Celui-ci est par conséquent:

$$V - Y$$

Le poids du précipité étant ainsi égal à la différence entre le poids total Q, et le poids du liquide, dy,

Le quotient de ce poids par le volume

$$\frac{Q - dy}{V - Y}$$

donne pour la température de l'expérience la densité du précipité.

Nous avons donc en produisant un précipité déterminé:

1° La densité de ce précipité considérée à l'état brut.

2° Les quantités d'eau, du réagissant en excès, et des produits de la réaction qui ont pu se fixer sur le précipité théorique, en un mot la composition du précipité dans les conditions où il se forme.

Avant d'entrer dans le détail des expériences, il est nécessaire de voir si les méthodes employées peuvent nous mener à coup sûr à des résultats exacts et de quels facteurs en particulier dépend cette exactitude.

Conditions d'emploi de ces procédés.

a - Procédé où l'on emploie un corps auxiliaire -

Ces conditions que nous devons exiger du corps auxiliaire ont été données d'une façon générale,

1°: Il doit être exactement dosable. Nous avons fait usage dans nos essais comme corps auxiliaires, de dextrine et d'urée.

Il est facile de doser très exactement ou du moins ce qui est suffisant pour nous, de faire des déterminations comparatives très exactes, de deux solutions de dextrine, au moyen

du pouvoir rotatoire. Dans nos essais, les examens polarimétriques ont été faits le plus souvent au moyen d'un tube de cinq décimètres de sorte que dans certains cas les déviations atteignaient plus de 60° à plus 70°; ce n'est que lorsque la liqueur n'avait pas une limpidité absolue que nous nous sommes servi de tubes de deux décimètres. En tout cas, ces déterminations pouvaient être faites à une minute près, il suit que le rapport de celles-ci qui sert de base au calcul était obtenu à 1/2000 près; peu de dosages comportent une plus grande précision.

Quant aux solutions d'urée leur dosage a été fait par transformation de l'urée en ammoniaque et pesée de celle-ci à l'etat de chlorure d'ammonium après dessication à 105 - 106°. La précision est aussi grande dans ce dosage que dans celui de la dextrine.

2° Le corps auxiliaire doit être incapable d'agir par action physique (rôle de présence) ou par action chimique sur la précipitation en elle-même.

3° Le corps auxiliaire ne doit pas se fixer sur le precipité dans les conditions de l'expérience.

4° Le corps auxiliaire ne doit subir lui-même aucune modification dans le milieu où on l'introduit.

Ces circonstances paraissent difficiles à réaliser; nous verrons plus loin à propos de l'étude détaillée du sulfate de baryum et en donnant des chiffres, comment ces conditions peuvent être verifiées.

b - Procédé des dilutions différentes. Soient deux essais de précipitation d'un même corps avec même excès de réagissant, les mélanges occupant les volumes V et V'; soient en outre p et p', les poids du réagissant en excès dosés respectivement dans un même volume des liquides dont les volumes réels sont x et y ; il est évident que nous ne pourrons poser la relation:

$$\frac{p}{p'} = \frac{y}{x}$$

que dans les cas où la dilution n'a aucune influence sur la quantité du réagissant en excès, fixée sur le précipité; c'est cette condition qu'il suffira de verifier. On peut le faire de la manière suivante:

On prépare trois essais identiques d'une même précipitation dans des vases dont les volumes sont par exemple 90, 100, 110.

Soient: p, p', p", les poids du réagissant en excès, trouvés dans un même volume des liquides filtrés dont nous désignerons les volumes respectifs par x, y, z.

On a: $y = x + 10$ |1|

$z = y + 10$ |2|

d'autre part on pose

$$\frac{p}{p'} = \frac{y}{x} \quad |3| \qquad \frac{p'}{p''} = \frac{z}{y} \quad |4|$$

Ces relations permettent de tirer la valeur des inconnues de deux façons différentes, on peut ainsi s'assurer de l'exactitude du procédé.

Cette unique condition est suffisante, si toutefois les autres circonstances de formation sont restées analogues; elle est bien entendu absolument nécessaire.

Il est permis à priori de penser que la dilution aura le plus souvent une action sur la quantité du, ou des sels, qui ont pu se fixer sur un précipité; c'est ce que démontre l'expérience, aussi ce second procédé est-il rarement applicable.

Résultats

La méthode que nous proposons permet de suivre les variations relatives de densité et de composition des précipités formés dans des conditions identiques, en faisant varier successivement et séparement les circonstances de leur formation. Nous apprécierons ainsi les changements de densité et de composition, que pourront éprouver un même précipité

92

lorsque nous ferons varier l'excès de l'un des précipitants, la dilution du precipité dans le liquide qui l'entoure, la température de formation, l'action plus ou moins continuée d'une température déterminée, la durée du contact, etc.

Nous pourrons l'utiliser pour étudier les combinaisons moléculaires insolubles qui sont facilement dissociables souvent sous des influences faibles, comme l'exposition à l'air, le lavage même peu prolongé; elle contribuera ainsi à demontrer l'existence de multiples combinaisons dont l'existence est probable, mais dont les analyses présentent souvent la plus grande incertitude.

Elle permet, de déterminer la densité de l'eau fixée sur les corps insolubles, problème qu'on s'est posé et qu'on a résolu plus facilement pour les sels solubles.

Enfin, au point de vue analytique, outre les enseignements que l'on pourra tirer de l'étude générale de chaque précipité, on se rappellera que, les méthodes indirectes où il y a formation d'un précipité, sont sujettes à une cause d'erreur provenant du volume du précipité; celle-ci, il convient de le dire est le plus souvent négligeable; néanmoins, elle peut dans certaines conditions l'être beaucoup moins et en tout cas à un degré que l'expérimentateur ne peut apprécier à priori.

Exactitude - Déterminations fondamentales -

Les deux procédés que nous venons d'indiquer pour calculer le volume d'un précipité, et dont le principe est en somme identique, nous fourniront, en supposant remplies les conditions que nous exigeons d'eux, des chiffres dont l'exactitude sera subordonnée à la précision de quelques déterminations.

Dans le procédé où l'on fait usage d'un corps auxiliaire, le dosage de ce dernier dans le liquide en contact avec le précipité et dans la solution-type est un facteur important, puisque le produit du rapport inverse de ces deux déterminations par le volume total du mélange donne le volume du liquide, et que c'est au moyen de ce volume qu'on calculera, les autres inconnues. D'autre part, le dosage de l'excès de l'un des précipitants demande les plus grandes précautions; dans le procédé où l'on emploie un corps auxiliaire, il sert à calculer la proportion qui en peut être fixée sur le précipité, et dans la méthode des dilutions différentes, c'est la base même de la détermination du volume du liquide et par conséquent du précipité.

La précision dans ces déterminations fondamentales n'exclut pas les plus grands soins dans la mesure des autres données, nous allons voir d'ailleurs dans le chapitre suivant

quel est d'une façon générale le mode opératoire que nous avons suivi; nous insisterons sur les multiples précautions que comporte cette méthode de mesure du volume des corps, nous réservant encore de mentionner d'autres précautions particulières dans l'étude spéciale de quelques précipités.

<u>Mode opératoire général</u> - <u>Précautions</u>.

Les précipitations que nous avons étudiées ont été faites dans des ballons jaugés à col très étroit (6 à 7 mm.de diamètre) et bouchés à l'émeri. Ces vases fort exactement gradués doivent être avant une série d'opérations soumis à une vérification de leur volume; celle-ci permet de faire les corrections nécessaires.

Les substances réagissantes étaient des corps chimiquement purs soigneusement examinés; ceux-ci étaient dissous dans l'eau pour obtenir une solution concentrée. Dans ces solutions le corps réagissant a été titré à trois reprises, la moyenne des résultats fixait le titre qui servait de base aux calculs.

Ces solutions étaient conservées dans des vases exactement bouchés. On a toujours opéré non sur des volumes mais sur des poids déterminés de ces solutions.

Toutes les observations ont été faites à la température du laboratoire, 17 - 18°, celle-ci étant obtenue au moyen de bains d'eau.

Le mélange des solutions provoquant toujours un échauf-

fement de la masse et le poids de ces liqueurs étant obtenu par des pesées successives, il convient de ne faire celles-ci qu'à la température de 17 - 18° pour éviter l'erreur de pesée due à l'échauffement de l'air du récipient jaugé.

Le corps auxiliaire étant introduit en poids donné dans le mélange, on complète avec de l'eau distillée à la température convenable, le volume du récipient. Le corps auxiliaire qui sert à obtenir la solution-type est également pesé pour pouvoir faire les corrections nécessaires. Le mélange du précipité et du liquide qui l'entoure est agité convenablement et filtré après un temps de contact identique pour tous les essais.

Cette filtration a été faite le plus souvent à la trompe, au moyen d'entonnoirs en porcelaine de Büchner, garnis de papier parcheminé chimiquement pur et adaptés à des vases conique en verre épais, exactement séchés; ceux-ci étaient munis sur leur tubulure latérale d'un robinet de verre qui permettait une fois qu'un vide convenable était fait de supprimer toute communication avec la trompe et d'éviter de ce fait toute évaporation; pour une cause semblable l'entonnoir de porcelaine était pendant la filtration recouvert d'une plaque de verre.

Les liquides obtenus devant être absolument limpides, il était souvent nécessaire de répéter plusieurs fois la filtra-

tration. Dans certains cas nous avons eu recours à la centrifugation du mélange en tubes hermétiquement clos, et la durée de celle-ci atteignait souvent 48 et 72 heures; quelque fois la filtration à la trompe donnait une liqueur légèrement louche, qui devenait absolument limpide après une filtration ordinaire sur du papier lavé aux acides.

La liqueur obtenue sert à effectuer les divers essais suivants:

Une observation polarimétrique au moyen de huit lectures comme il a été indiqué plus haut, ou des dosages chimiques sur des prélèvements d'un même volume du liquide filtré et de la solution-type, ces prélèvements étant faits au moyen d'un petit ballon exactement mesuré et non avec des pipettes. En second lieu, la détermination de la densité de ce liquide filtré, avec les précautions ordinaires. Enfin le dosage dans un volume connu soit des composés solubles formés dans la réaction, soit du réagissant en excès.

Avant de procéder pour chaque essai aux calculs indiqués par les équations données plus haut, il est nécessaire de faire les corrections - Nous indiquerons plus loin de quelle manière. Chaque expérience faite ainsi avec beaucoup de soin doit être répétée au moins deux fois, pour éviter des résultats inexacts.

CHAPITRE II

Le temps nous a manqué pour faire une étude approfondie des transformations qui se produisent dans un grand nombre de précipités; nous avons eu surtout en vue ici d'exposer les méthodes précédentes qui permettent de les constater nous promettant de nous livrer ultérieurement à ces recherches. Les déterminations que nous donnerons ci-dessous sont destinées à servir d'exemples pour l'application de ces méthodes.

ETUDE DU SULFATE DE BARYTE.

Le sulfate de baryte est un précipité dont l'importance est considérable en raison de ses applications analytiques.

Il est peut-être le plus insoluble d'entre les précipités, et étant donné la solubilité de ses sels il permettait une étude approfondie; aussi l'avons-nous choisi comme type dans la détermination de la densité et de la composition des précipités au moment où ils se forment ou à un moment quelconque en précisant autant que possible les conditions de leur formation.

HISTORIQUE

Le sulfate neutre de baryum, nommé aussi barytine, spath pesant existe dans la nature en cristaux plus ou moins volumineux; les chimistes ne le connaissent guère que sous

forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau, puisqu'il faut 300000 à 400000 parties de ce véhicule pour dissoudre une partie de sulfate de baryte; la solubilité est un peu plus forte en présence des acides dilués.

Siegl (1) a étudié la solubilité du sulfate de baryte dans les acides chlorhydrique, azotique et acétique dilués et il a montré en outre comme plusieurs observateurs l'avaient fait avant lui que le sulfate de baryte obtenu par précipitation au moyen de chlorure de baryum, fixait dans sa masse une portion de ce sel. Les lavages prolongés, même à l'eau bouillante sont insuffisants pour le débarrasser complètement de ce sel soluble, les lavages ultérieurs à l'acide azotique dilué enlèvent encore une portion du sel entraîné, en même temps que cet acide agit comme dissolvant du sulfate de baryte. Siegl a donc montré que le sulfate de baryte obtenu avec du chlorure de baryum et de l'acide sulfurique en excès, puis calciné, cédait à l'eau bouillante, une substance présentant les caractères des sels de baryum, (précipitation en présence d'acide chlorhydrique par addition d'acide sulfurique ou d'un sulfate soluble) et que le sel de baryum entraîné était bien du chlorure ainsi que l'attestait le trouble formé par une solution d'azotate d'argent ajoutée à la liqueur.

(1) Journ. für prakt., Chem. T. LXIX, page 142.

D'après ses expériences, 1 gr. 125 de sulfate de baryte préparé comme il vient d'être dit, cédent à l'eau bouillante une quantité de chlore correspondant à 0 gr. 005 de chlorure d'argent. Il conclut de plusieurs déterminations que 100 parties de sulfate de baryte fixent environ 0,200 de chlorure de baryum, soit en moyenne 0,2 °/o.

Plus récemment MM. Richards et Parker (1) étudièrent à nouveau cette question de la fixation qu'ils nomment occlution de chlorure de baryum par le sulfate de baryte précipité, nous n'avons eu connaissance de leur mémoire que tout récemment; en tout cas, il semble surtout faire ressortir des applications analytiques; les conclusions qui en sont intéressantes sont résumées ici, et confirment les résultats que nous avons obtenus sous ce rapport, par une autre méthode.

L'occlusion est variable avec la dilution des liqueurs: plus considérable avec les liqueurs concentrées qu'avec les liqueurs étendues: plus considérable également dans un milieu fortement chlorhydrique que dans un milieu moins acide. Enfin conclusion pratique, l'occlusion est compensée par la solubilité du sulfate de baryte dans les liqueurs acides.

Nos recherches ont porté sur le sulfate de baryte précipité en liqueurs concentrées au moyen:

---

(1) Proceedings of American Academy, t. 31, p.67, 1896.

1° De l'acide sulfurique et du chlorure de baryum en excès
2° De l'acide sulfurique et de l'acétate de baryum en excès.
3° De l'acide sulfurique et de l'azotate de baryum en excès

Pour ce qui est du précipité formé au moyen de l'acide sulfurique et du chlorure de baryum, l'étude a porté sur un poids constant de $So^{4}Ba$ théorique supposé anhydre et formé

1° A la température ordinaire

(a) avec un poids fixé d'acide sulfurique et des excès variables de chlorure de baryum, les conditions de dilution de température de temps de contact et toutes autres restant identiques.

(b) Avec un même excès de chlorure de baryum et faisant varier le temps de contact des réagissants.

(c) Avec un même excès de chlorure de baryum mais faisant varier la dilution.

(d) Avec un même excès de chlorure de baryum appliquant ensuite l'action de la chaleur et prolongeant la durée de cet agent, pendant un temps plus ou moins long.

2° A la température de l'ébullition avec mêmes conditions générales appliquant ensuite l'action de la chaleur pendant un temps variable.

3° Entre - 15° et - 20°, toutes autres conditions restant comparables.

Les difficultés matérielles que nous avons rencontrées dans l'étude du précipité formé soit au moyen de l'acide sul-

furique et de l'acétate de baryum, soit au moyen de l'acide sulfurique et de l'azotate de baryum nous ont empêché, dans ces deux dernières réactions, d'appliquer les conditions générales précédentes.

Nous aurons ainsi à examiner dans tous ces cas:

1° La densité du précipité

2° La composition: Pour celle-ci nous aurons à nous préoccuper

a. De la proportion de sel en excès fixé

b. De la proportion d'acide fixé

c. De l'hydratation

3° L'état microscopique

4° Sous quels états se trouvent l'eau et les composés fixés, sur le précipité.

Mode opératoire - Opérations préliminaires -

Nous avons étudié le sulfate de baryum préparé avec le chlorure et l'acide sulfurique au moyen de deux corps auxiliaires différents, la dextrine et l'urée; les deux séries nous ont fourni d'ailleurs des résultats concordants - Chaque essai a été répété au moins deux fois, les chiffres obtenus ne présentaient qu'un écart très faible, et l'on a pris l'un quelconque des résultats.

Corps réagissants.

Les corps employés, dans le cas particulier, l'acide sul-

furique et le chlorure de baryum, étaient en solution.

La solution d'acide sulfurique renfermait par litre 200 cem^3 d'acide pur. Elle était titrée par un dosage de l'acide à l'état de sulfate d'ammoniaque. Pour cela on additionne d'un excès d'ammoniaque pure, un poids donné de la solution introduite dans une fiole conique en verre de Bohême puis on porte le mélange à l'étuve à 105 - 110° jusqu'à poids constant. L'augmentation de poids de la fiole multipliée par le facteur 0,7424 donne le poids de l'acide sulfurique de la prise d'essai. On prend la moyenne de trois essais semblables Le chlorure de baryum chimiquement pur, a été employé en solution a peu près saturée, de façon que les différences de température du laboratoire n'amènent pas la cristallisation d'une partie du sel. Cette solution a été titrée par dosage à l'état de sulfate de baryum, en employant la calcination et la précipitation, et prenant les précautions ordinaires. Le titre était fixé par la moyenne des résultats qui concordaient à 1/100 °/o près.

Solution de dextrine - La dextrine employée a été préparée par le procédé qu'a indiqué A. Villiers (1) par fermentation butyrique de l'empois d'amidon; à 300 cem^3 environ d'eau bouillie, on fait dissoudre au bain-marie 200 grammes environ

---

(1) C. R. t. 112, p.435, 536 et t. 113, p.144.

de dextrine, à la solution bouillante, on ajoute une pincée de noir animal et on filtre - Pendant l'été cette solution s'altérerait vite, on emploie alors pour dissoudre la dextrine de l'eau saturée à froid d'iodure mercurique. On vérifie que cette solution ne renferme pas de matières minérales; celles-ci doivent exister tout au plus à l'état de traces; on détermine en tout cas leur proportion.

<u>Vérification des conditions d'emploi de la dextrine</u>

Il faut au préalable s'assurer:

1° que le pouvoir rotatoire de la solution de dextrine est proportionnel à la dilution

2° Que ce pouvoir rotatoire n'est pas influencé par le milieu dans lequel on introduit cette substance.

3° Que la dextrine est sans action physique ou chimique, sur la précipitation et pour cela

Vérifier:

A - Que la dextrine ne se fixe pas sur le précipité même en petite quantité

B - qu'elle ne dissout pas le précipité.

1° <u>Le pouvoir rotatoire est proportionnel à la dilution</u>

On a introduit dans des ballons jaugés de 100 cm^3 des quantités différentes, 5, 10, 15 cm^3 de la solution de dextrine et on en a pris le poids. Les déviations étaient respectivement proportionnelles aux quantités de substance active mises

en expérience comme le montrent les chiffres suivants -

Dans un tube de 5 décimètres:

5 cem^3 de solution concentrée de dextrine $^0/o$				=	17° 30'
10 cem^3	"	"	"	=	35° 02'
15 cem^3	"	"	"	=	52° 32'

2° <u>Le pouvoir rotatoire de la substance active n'est pas influencé par la présence des produits de la réaction et d'un excès possible des réagissants.</u>

Si l'on prépare du sulfate de baryum en précipitant par l'acide sulfurique soit le chlorure de baryum en excès soit l'azotate, soit l'acétate, il suit que le liquide en contact avec le précipité renferme dans le premier cas du chlorure de baryum et de l'acide chlorhydrique; dans le second, de l'azotate de baryum, et de l'acide azotique et dans le troisième, de l'acétate de baryum et de l'acide acétique.

Nous avons été ainsi amené à étudier l'action de ces acides sur le pouvoir rotatoire de la dextrine. Et pour cela à 10 cem^3 de solution concentrée de dextrine, on a ajouté des quantités d'acides chlorhydrique, azotique, acétique à peu près correspondantes au poids de l'acide sulfurique introduit dans chaque essai et complétant dans chaque cas avec de l'eau distillée, le volume de 100 cem^3.

Dextrine + Q.S. eau pour 100 cem^3 = 36° 8'

Dextrine + 12 cem^3 HCl 36° 8'

Dextrine + 12 cem^3 $Azo^3 H$	35°48'
Dextrine + 8 cem^3 acide acétique crist.	35°38'
Dextrine + 4 cem^3 So^4H^2	36°6"

Il résulte de ces chiffres que la dextrine ne pourra être employée comme corps auxiliaire que dans le cas où nous précipiterons par l'acide sulfurique, le chlorure de baryum, celui-ci n'ayant d'ailleurs aucune action sur le pouvoir rotatoire de la dextrine. Nous nous sommes assuré en outre qu'au bout de 24 heures de contact l'acide chlorhydrique n'avait pas modifié la déviation d'une solution de dextrine.

a - La dextrine ne se fixe pas sur le précipité

b - La dextrine ne dissout pas le précipité.

Les deux expériences suivantes sont pour cela suffisamment probantes. Dans la première nous montrerons que si dans deux essais différents, on met en contact avec un même poids de sulfate de baryum des quantités de dextrine variant du simple au double, les déviations de chacun des deux liquides en contact avec les précipités sont entre elles dans le rapport de 1 à 2.

Dans 2 ballons de 100 cem^3 on a introduit des poids respectivement égaux d'acide sulfurique et de chlorure de baryum, ce dernier corps étant en excès, puis dans l'un, 5 cem^3 de solution concentrée de dextrine, et dans le second 10 cem^3 de la même solution, enfin de l'eau distillée en quan-

tité suffisante pour compléter le volume de 100 cem^3. Les mélanges agités et filtrés ont fourni des liquides dont les déviations résultant de la moyenne de huit déterminations et après correction étaient:

N° 1 - 13° 18'

N° 2 - 26° 36' 48"

On a observé les deux liquides avec un même tube de cinq décimètres. Comme on le voit, les résultats sont dans le rapport de 1 à 2.

La dextrine n'a donc pas été entraînée par le précipité ni dans un cas ni dans l'autre.

Dans une deuxième expérience pour vérifier que la dextrine est sans action sur la formation du précipité, on a introduit dans deux ballons exactement jaugés de 100 cem^3, une même quantité de chlorure de baryum, et une même quantité d'acide sulfurique, on a ajouté dans l'un 20 cem^3 d'une solution de dextrine, puis on a complété pour chacun des mélanges, avec de l'eau distillée, le volume de 100 cem^3 à la même température. On a filtré, dans 10 cem^3 de chacun des liquides filtrés et exactement limpides, on a dosé le chlorure de baryum par calcination à l'état de sulfate de baryum - Les poids trouvés ont été de 0 gr.632 dans les deux cas, en So^4Ba; les excès calculés de chlorure de baryum étaient respectivement 0 gr.5908 et 0 gr. 5919. La précipitation en tant que phénomène chimique a donc été identique dans les deux cas.

Chapitre III

Densité et composition du sulfate de baryum préparé au moyen de l'acide sulfurique et du chlorure de baryum en excès.

Essai détaillé - Corrections - Calculs -

Dans un ballon de 100 cem^3 bouché à l'émeri exactement séché et taré on introduit 60 cem^3 d'une solution titrée de chlorure de baryum le poids de celle-ci est obtenu par différence; puis on ajoute 20 cem^3 d'acide sulfurique ou 1/5 en volume exactement titré; il se produit une faible élévation de température, on plonge le ballon dans un bain d'eau distillée à la température générale de nos expériences 17°; on pèse de nouveau après avoir séché le ballon extérieurement ce qui donne par différence le poids de la solution d'acide sulfurique employée. On ajoute 10 cem^3 d'une solution de dextrine concentrée - on en détermine le poids, enfin on complète avec de l'eau distillée le volume de 100 cem^3 à 17° et on pèse le tout.

On agite soigneusement et au bout d'une demi-heure on filtre le mélange avec les précautions que nous avons décrites précédemment.

D'autre part on a introduit dans un ballon de 100 cem^3 10 cem^3 de la même solution de dextrine avec de l'eau distillée pour compléter le volume à 17° C'est la solution-type.

On fait ensuite les essais suivants:

1. La liqueur filtrée et la solution-type sont examinées au polarimètre dans un même tube de 5 décimètres séché soig-

neusement. On prend pour chacune d'elles la moyenne de huit déterminations ainsi qu'il a été indiqué dans un chapitre précédent. On note ces déviations. A et A'.

2° On prend la densité de la liqueur filtrée; nous avons employé comme picnomètre, un petit ballon de 28 centimètres environ à col étroit bouché à l'emeri, nous avons vérifié plusieurs fois que les résultats obtenus correspondaient exactement à ceux fournis par les picnomètres à tube capillaire dont l'usage est bien moins commode et dont le volume d'ailleurs atteint rarement 28 cem^3, ce qui augmente les causes d'erreur - On saisit exactement le point d'affleurement au moyen de ces petits ballons dont le diamètre du col est celui d'une pipette de 20 cem^3. Nous avons fait construire ces ballons en forme de poire afin de les débarrasser plus facilement du liquide qu'ils contiennent.

3° Dans ces 28 cem^3 de liquide, on dose le chlorure de baryum par calcination à l'état de sulfate - On les introduit dans un creuset de platine taré en y ajoutant en outre les eaux de rinçage du petit ballon; on verse une quantité variable d'acide sulfurique, de X à XV gouttes suivant l'excès de sel à doser - et on porte le creuset à l'étuve à 105° jusqu'au lendemain - Le liquide étant évaporé il reste un résidu charbonneux mélangé de sulfate de baryte, on incinère,

et par addition aux cendres de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique on transforme en sulfate le sulfure de baryum qui a pu se former pendant la calcination. L'augmentation du poids du creuset, représente le poids du sulfate de baryte, ce poids multiplié par le facteur 0,8927038 donne la quantité de chlorure de baryum contenue dans 28 cem^3 du liquide filtré.

4° Dans une autre portion de 28 cem^3 environ du liquide filtré, prélevée encore au moyen du même ballon on dose l'acide chlorhydrique; ce dosage se réduit à un essai acidimétrique au moyen d'eau de baryte avec la phtaléine comme indicateur. Ce titrage conduit à un résultat identique à celui qu'on obtient en dosant le chlore total à l'état de chlorure d'argent et diminuant le chlore correspondant au chlorure de baryum.

Ces quatre essais nous permettront de calculer les inconnues -

Voici le résumé de l'opération:

Poids du ballon de 100 cem^3 = 28,9492

Solution titrée de chlorure de baryum = 102,8485-28,9492=73,8992

Solution titrée d'acide sulfu rique =126,8410-102,8485=23,9925

Solution de dextrine = 135,2604-126,8410 = 8,4194.

Poids total à 17° = 147,9735

Le titre de la solution de chlorure de baryum étant à 22,05 °/o le $BaCl^2$ anhydre mis en expérience = 73,8993 × 0,2205 = $16^{gr}29479$

De même pour la solution d'acide sulfurique dont la teneur était de 27,841 °/o.

SO^4H^2 = 23,9925 × 0,27841 = 6,679751.

Solution-type de dextrine: Solution de dextrine concentrée

36,8731 - 28,0122 = 8,8609

pour 100 ccm^3 de solution à 17°.

1° Déviations

Liqueur filtrée	25°30'	-	25°29'
	25°26'	-	25°26'
	25°27'	-	25°30'
	25°28'	-	25°28'
Solution-type	25°38'	-	25°37'
	25°34'	-	25°35'
	25°36'	-	25°34'
	25°36'	-	25°38'

Liqueur filtrée - Moyenne = 25°28' = 1528'

Solution-type - Moyenne = 25°36' = 1536'

Les déviations étant proportionnelles aux poids de dextrine des solutions, si la solution-type avait contenu le même poids de dextrine que le premier mélange

La déviation aurait été

$$\frac{1536 \times 8,4194}{8,8609} = 1459'47$$

Les déviations sont ainsi rapportées à un même poids de substance active, elles deviennent

= 1528'

= 1459'47

2° Densité du liquide filtré à 17°

Tare du ballon = 5,9723

Poids du ballon et liquide filtré =35,8038

- Ballon plus eau distillée =33,9283

$$d = \frac{35,8038 - 5,9723}{33,9283 - 5,9723} = \frac{29,8315}{27,9560} = 1,067087$$

3° Dosage du chlorure de baryum en excès -

On prélève un volume donné de liquide filtré soit 28 cem³, on les introduit dans un creuset de platine taré avec de l'acide sulfurique en excès

$SO^4Ba = 36,3570 - 35,7807 = 0,5763$

$BaCl^2$ correspondant = 0,8927038 × 0,5763 = 0,514465

Pour 100 cem³ de liquide ce poids serait 1,837885

0,514465 × 3,572421 = le facteur 3,572421 étant le rapport du volume du ballon de 100 cem³ au ballon de 28

Pour 10 cem³ de liquide l'excès de chlorure de baryum =0,183788

4° Dosage de l'acide chlorhydrique

On fait un dosage acidimétrique sur un 3e prélèvement de volume connu et on calcule la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans 10 cem^3 de liquide.

Soit ce poids égal à: 0,52100

Nous possédons ainsi les données suffisantes pour faire les calculs.

A = Chlorure de baryum anhydre mis en expérience = 16,2947

S = Acide sulfurique mis en expérience = 6,679751

φ = $BaCl^2$ qui a réagi avec So^4H^2 = S x 2,12249 = 14,1777

α = $BaCl^2$ dosé dans 10 cem^3 du liquide filtré = 0,18378

d = densité du liquide filtré = 1,067087

Q = Poids total du mélange = 119,024

P = So^4Ba anhydre formé (calculé) = Sx2,377551 = 15,8814

Δ = Hcl correspondant à S = Sx0,74489 = 4,9757

δ' = Hcl dosé dans 10 cem^3 de liquide = 0,5210

Soient:

Y = le volume du liquide

X = $BaCl^2$ fixé sur So^4Ba

U = Hcl fixé sur So^4Ba

Z = Eau fixée sur So^4Ba

On a

$$\frac{100}{y} = \frac{1528'}{1459'47}$$

$$\text{d'où, } Y = \frac{100 \times 1459'47}{1528} = 95,5150$$

Si nous appelons M le poids de y, M = dy

ou M = 95,5150 $\times$ 1,067087 = 101,9228

Le poids su précipité = Q - M = 119,0243 - 101,9228 = 17,1015

Mais les équations indiquees plus haut donnent:

$$X = \frac{10A - 10\,\varphi - ay}{10}$$

$$U = \frac{10\,\Delta - \delta' y}{10}$$

$$\text{d'où } X = \frac{162,947 - (141,777 + 0,18378 \times 95,5150)}{10} = 0,3616$$

$$U = \frac{49,757 - 95,5150 \times 0,5210}{10} = 0$$

Dans le cas particulier de l'emploi de la dextrine en solution comme corps auxiliaire, comme il est difficile de doser l'eau contenue dans une telle solution et par conséquent impossible d'apprécier la quantité totale d'eau mise en expérience, nous n'appliquons pas l'équation indiquée plus haut, pour déterminer la valeur de l'eau fixée et nous calculerons par différence

Le poids du précipité = P + X + Z + U

Ce poids = Q - M

l'on a Z = Q - (M + P + X + U)

= 17,1015 - (15,8814 + 0,3616) = 0,8585

Le volume du precipité = 100 - Y

= 100 - 95,5150 = 4,485

La densité du précipité = 17,1015:4,485 = 3,813

Sur le sulfate de baryte formé dans l'expérience il s'est fixé 0 gr.3616 de $BaCl^2$ soit $\frac{0,3616}{15,8814}$ = 2,276 o/o

et en outre 0 gr.8585 d'H^2O soit $\frac{0,8585}{15,8814}$ = 5,405 o/o

Emploi de l'urée comme corps auxiliaire

Ce corps était en solution au 1/5 environ - Son dosage a été fait par le procédé Kjeldahl.

Nous avons terminé les dosages en recevant l'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique pur et en excès (1) évaporant à 105-110° et pesant le chlorure d'ammonium; cette détermination est d'une précision absolue; on vérifie les conditions d'emploi de l'urée d'une façon analogue à celle que nous avons décrite précédemment pour l'emploi de la dextrine.

Les essais suivants ont été faits tantôt avec l'un tantôt avec l'autre de ces corps auxiliaires.

Influence de la Température

sur la densité et la composition du précipité - Dans la série suivante nous avons mis en présence dans chaque essai des quantités respectivement égales ou à peu de chose près d'acide sulfurique et de chlorure de baryum, la dilution res-

(1) C.R. 1900

tant la même.

Nous avons fait varier seulement la température de formation, ou la durée de l'action de cet agent - nous réunissons les données et les résultats dans le tableau suivant:

	1	2	3	4	5	6
	Entre -10 et -15° et maintenu au dessous de 0° pendant 24 heures	A la température ordinaire 17-18° La température s'élevant dans la masse vers 30°	A 17-18° le système étant maintenu ensuite à la température de 110° pendant 24 heures	A 17-18° maintenu à 110° pendant 120 heures et remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée	A 100o ébullition du $BaCl^2$ maintenu à 110° pendant 72 heures	A 100° maintenu à 110° pendant un mois
A	16,2695	16,2947	16,2701	16, 2673	16,2739	16,2841
S	6,7935	6, 67975	6,686155	6,680865	6,684262	6,6816
$\mathcal{C}$	14,4191	14,1777	14,1912	14, 1800	14,1872	14,1816
e - Excès de $BaCl^2$ = A - $\mathcal{C}$	1,8504	2,1170	2,0789	2,0873	2,0867	2,1025
a	0,14632	0,18378	0, 205292	0,208403	0,209388	0,2104
y	93,90982	95,5150	95,9610	96,2370	96,3427	96,2845
d	1,04489	1,067087	1,107044	1,062136	1,072594	1,073456
M = dy	98,1261	101,9228	102,7205	102,2167	103,3366	103,3571
Q	117,1577	119,0243	119,0875	118,3868	119,3085	119,3408
Poids du ppté = Q - M	19,0316	17,1015	16,3670	16,1701	15,9719	15,9837
Volume du précipité	6,0902	4,485	4,0390	3,7630	3,6573	3,7155
D - densité du précipité	3,125	3,813	4,052	4,297	4,367	4,301
P	16,1518	15,8814	15,8966	15,8840	15,8921	15,8858
x - $BaCl^2$ fixé	0,4763	0,3616	0,1089	0,0817	0,0694	0,0767
z = H^2o fixé	2,4035	0,8585	0,3615	0,2044	0,0104	0,0212
u = H cl fixé	0	0	0			
Δ –		4,9757	4,9804			
δ'		0,5210				
x fixé % de So Ba	2,948	2,276	0,685	0,514	0,436	0,482
– z % id	14,880	5,408	2,274	1,286	0,065	0,133

Influence de l'excès de chlorure de baryum.

A la température du laboratoire on a préparé un même poids de sulfate de baryum en faisant varier les excès de chlorure de baryum, ceux-ci étant sensiblement dans le rapport des nombres 1, 2, 3, 4; le volume total du mélange étant de 100 cent³. La separation du précipité d'avec le liquide qui l'entourait étant faite après une demi-heure de contact.

	1	2	3	4
A	15,1916	16,2947	17,3439	18,4151
S	6,694396	6,679751	6,686238	6,684763
$\mathcal{Q}$	14,2087	14,1777	14,1914	14,1883
e	0,9829	2,1170	3,1525	4,2268
a	0,0658	0,18378	0,289486	0,399669
y	95,5347	95,5150	95,5074	95,4942
d	1,06051	1,067087	1,069868	1,074637
M	101,3155	101,9228	102,2873	102,6216
Q	118,3404	119,0243	119,3093	119,7062
Poids du precipité	17,0249	17,1015	17,0220	17,0846
Volume du précipité	4,4653	4,485	4,3926	4,5058
Densité du précipité	3,812	3,813	3,875	3,791
P	15,9162	15,8814	15,8968	15,8933
x	0,3543	0,3516	0,3848	0,4102
Z	0,7544	0,8585	0,7404	0,78II
u	0	0	0	0
Δ	4,9866	4,9757	4,9805	4,9794
δ	[illegible]	0,52I0	0,52161	[illegible]
x fixé %	2,226	2,276	2,420	2,581
z fixé %	4,739	5,405	4,657	4,914

Influence du temps

Dans les essais suivants on a formé un même poids de sulfate de baryum et pour le premier on a filtré au bout d'une demi-heure de contact, pour le second au bout de 24 heures, pour le troisième après huit jours pour le quatrième après un mois.

	1 Ap. 1/2 h. de contact	2 Après 24 heures	3 Après 8 jours	4 Après 1 mois
A	16,2947	16,2632	16,2845	16,2779
S	6,679751	6,6814	6,6843	6,6834
𝒬	14,1777	14,1812	14,1873	14,1854
e	2,1170	2,0820	2,0972	2,0925
a	0,13378	0,18254	0,1844	0,1834
y	95,5150	95,6833	95,7243	96,0241
d	1,067087	1,046745	1,066085	1,064112
M	102,9228	100,1560	102,0502	102,1803
Q	119,0243	116,9621	118,6772	118,5526
Poids du précipité	17,1015	16,8061	16,6270	16,3723
Volume du précipité	4,485	4,3167	4,2757	3,9759
Densité du précipité	3,813	3,893	3,888	4,117
P	15,8814	15,8853	15,8922	15,8901
x	0,3616	0,3354	0,3320	0,3314
z	0,8585	0,5854	0,4028	0,1508
u	0	0	0	0
Δ	4,9757	[illegible]	[illegible]	[illegible]
δ'	0,5210	[illegible]	[illegible]	[illegible]
x fixé %	2,276	2,111	2,089	2,085
z fixe %	5,405	3,685	2,534	0,949

INFLUENCE DE LA DILUTION

Nous avons tenté de déterminer la densité du sulfate de baryum par le procédé des dilutions différentes.

Dans des ballons de 90, 100 et 110 cem^3 on a introduit des quantités égales de chlorure de baryum, et des poids égaux entre eux d'acide sulfurique, le sel de baryum étant en excès. Dans 25 cem^3 de chacun des liquides filtrés on a dosé le chlorure de baryum en excès; la seule inspection des chiffres obtenus respectivement 1,6205; 1,4630; 1,2976; permet de constater que la fixation de chlorure de baryum est plus considérable dans la moindre dilution que dans la plus forte; d'autre part, si l'on porte ces valeurs dans les équations que nous avons posées précédemment, leur résolution ne conduit qu'à des résultats absurdes.

Le procédé est donc inapplicable dans le cas du sulfate de baryum préparé avec le chlorure de baryum; la proportion de ce sel fixée sur le So^4Ba théorique est en raison inverse de la dilution.

Densité et composition du Sulfate de baryum obtenu avec l'azotate de baryum.

L'azotate de baryum est un sel peu soluble, dans l'eau froide, aussi ne pourrons-nous pas l'employer dans des essais à froid; pour la même raison nous n'aurons pas la facilité d'étudier les variations relatives de composition, d'un sulfate de baryum préparé avec des excès différents de ce sel. Nous nous contenterons donc d'étudier la composition du sulfate de baryum obtenu à l'ébullition avec l'azotate de baryum, et de comparer les résultats obtenus avec ceux fournis par le chlorure de baryum dans les mêmes conditions.

En outre, nous avons vu précédemment que l'acide azotique changeait le pouvoir rotatoire de la dextrine, il nous faudra par conséquent renoncer à l'emploi de ces corps auxiliaire.

D'autre part, l'urée dans un milieu nitrique se précipiterait partiellement à l'état de nitrate d'urée, et ce sel resterait-il en solution que le dosage de l'urée dans ces conditions serait au moins fort suspect.

Nous avons fait usage, dans ce cas, du sulfate d'ammonium comme auxiliaire après avoir vérifié soigneusement les conditions de son emploi.

Dans un ballon jaugé de 100 cm^3 taré, on introduit de l'

azotate de baryum de façon que l'excès calculé par rapport à l'acide sulfurique ne dépasse pas 0 gr.50, on ajoute environ 70 ccm^3 d'eau distillée et on porte à l'ébullition, après dissolution, on ajoute l'acide sulfurique sans interrompre l'ébullition; on maintient le tout pendant 24 heures à l'étuve à 105° - on laisse refroidir et on ajoute un poids donné d'une solution de sulfate, on complète le volume de 100 ccm^3 à 17° avec de l'eau distillée - et on prend le poids total -

Le mélange est filtré; on prend la densité du liquide à 17°; on y dose le sel de baryum dissous - et on dose l'ammoniaque ainsi que dans une solution-type préparée avec un poids donné de la solution de sulfate d'Ammonium pour 100 ccm^3.

Nous donnons plus bas, l'ensemble des éléments du calcul et les résultats, en gardant les signes conventionnels usités dans le cas du chlorure de baryum.

A	(Azotate)	18 gr.3086
S		6, 6812
φ		17, 7938
E		0, 5148
A		0, 0128
Y		96, 1170
D		1,056686
M		101, 5654
Q		117, 8906

Poids du précipité	16,3251
Volume du précipité	3,883
Densité du précipité	4,204
P	15,8848
X (Azotate)	0,3918
Z	0,0485
U	"
? Azotate fixé °/o	2,466
? Eau fixée °/o	0,305

Sulfate de baryum préparé avec l'acétate de baryum

Le sulfate de baryum obtenu dans ces conditions mériterait une étude très sérieuse, c'est fort probablement le cas où les changements d'état seraient les plus sensibles et les plus nets; les difficultés matérielles que nous avons rencontrées nous ont empêché de les étudier -

Le sulfate de baryum obtenu à froid avec l'acétate de baryum et l'acide sulfurique donne un précipité qu'il est impossible de séparer par filtration; un tel mélange soumis à plusieurs jours de centrifugation n'a fourni qu'un liquide opalescent paraissant renfermer une modification colloïdale de sulfate de baryum; le précipité est tellement ténu que le microscope avec un grossissement de 1250 et même 1500 diamètres, est impuissant à le faire distinguer; la masse solide

séparée du liquide par centrifugation présente un aspect translucide; la teinte est jaunâtre par transparence, et bleuâtre par réflexion.

Nous avons pu tout au plus, étudier le sulfate de baryum obtenu à froid, ou à l'ébullition et maintenu ensuite à 105 - 110° pendant un temps variable. Nous avons remarqué que le sulfate de baryum formé ainsi ne fixait pas l'acétate de baryum en excès, ou du moins cet entraînement est fort peu considérable, il a atteint au maximum 0,086 °/o et nous ne sommes pas certains que ce résultat ne corresponde pas aux erreurs d'expérience.

Nous n'avons pu employer la dextrine en solution comme corps auxiliaire, nous avons vu précédemment que le pouvoir rotatoire de cette substance était modifié en milieu acétique et bien que la diminution observée soit comme l'indiquent les chiffres ci-après, proportionnelle à la quantité d'acide acétique en présence, l'emploi de la dextrine doit être absolument rejeté.

1 -	10 cem³ sol. de dextrine	+ Q.S.eau pour 100 cem³				35°12'
2 -	10	-	-	+ 4 cem³ ac.acétique - Q.S.eau p.100 cem³		34°58'
3 -	10	-	-	+ 8 cem³	- -	34°41'6
4 -	10	-	-	+12 cem³	- -	34°26'6
5 -	10	-	-	+20 cem³	- -	33°56'

La diminution du pouvoir rotatoire est comme on le voit, en moyenne de 15 minutes pour 4 cem^3 d'acide acétique cristallisable et pour cent.

L'emploi de l'urée nous a donné toute satisfaction.

Nous n'insisterons pas sur le mode opératoire décrit précédemment - nous donnons l'ensemble des résultats -

	Obtenu à froid maintenu à 105-110 pendant 24 heures	Obtenu à l'ébullition maintenu à 105-110° pendant 24 heures.
A	19,4482	19,4522
S	6,9904	6,9931
φ	18,1894	18,1965
E	1,2588	1,2557
A	0,1304	0,1306
Y	95,4234	95,6181
D	1,028166	1,027694
M	98,1110	98,2661
Q	111,5660	115,5183
Poids du précipité	17,4549	15,2522
Volume du précipité	4,5766	4,3819
Densité du précipité	3,814	3,937
P	16,6201	16,6266
X	0,0144	0,007

65

Z	0,8197	0,6186
U	"	"
Acétate fixé o/o	0,086	0,042
Eau fixée o/o	4,931	3,720

ETAT MICROSCOPIQUE

Ces divers précipités obtenus, soit avec le chlorure, soit avec l'azotate, soit avec l'acétate de baryum ont été examinés au microscope aussitôt leur formation.

Le précipité obtenu avec le chlorure de baryum en excès avait un aspect cristallin qui était d'autant plus net que la température de formation avait été plus élevée; les masses les plus grosses mesuraient environ 7 à 8 μ; les filtrations se faisaient convenablement et assez rapidement.

La formation du sulfate de baryum au moyen de l'azotate a fourni un précipité plus nettement cristallin, en masses un peu plus grosses, de 10 à 12 μ; la filtration se faisait rapidement, le liquide obtenu était limpide dès le commencement.

Dans le cas du précipité formé au moyen de l'acétate de baryum, le microscope n'a pu faire distinguer le précipité obtenu à froid qui est presque de nature colloidale et

n'a montré que des amas irréguliers et confus dans le cas de sulfate de baryum formé à chaud - Les filtrations sont d'ailleurs très lentes ou tout à fait irréalisables.

CONCLUSIONS

Variations de la densité - Si l'on compare la densité des divers précipités obtenus dans les conditions décrites, on voit qu'elle varie de 3,79 à 4,36. Plus faible lorsque le précipité est obtenu à basse température, elle augmente par l'action de la chaleur et d'autant plus que l'échauffement est plus prolongé. Ces variations peuvent tenir à deux causes: elles peuvent dépendre en premier lieu des états moléculaires différents du sulfate de baryum; elles peuvent tenir d'autre part à la fixation de l'eau ou des sels divers sur le précipité, cette fixation tendant à diminuer la densité du So^4Ba théorique. Il serait dans certains cas impossible de dire à quelle opinion nous devons nous rallier, car les changements produits par ces deux causes différentes sont de même ordre; en effet, l'eau fixée sur le sulfate de baryum tend à diminuer la densité de celui-ci, comme aussi il est vraisemblable d'admettre, (le fait étant démontré pour un grand nombre de corps simples) qu'un état moléculaire moins condensé au'un autre doit correspondre aussi à une densité moindre. Mais précisément, l'eau, comme nos expériences le montrent, se fixe en

quantité d'autant plus considérable que le précipité est plus récent, que sa température de formation ou de conservation a été plus basse; ce sont bien les mêmes conditions qui déterminent la formation d'un état moléculaire peu condensé.

Toutefois, on ne peut expliquer la diminution de densité du précipité par la seule fixation de l'eau sur le So^4Ba théorique.

En effet, si dans nos expériences, on suppose que l'eau fixée a une densité égale à l'unité, ce qui correspond à un minimum on constate en faisant le calcul, que cette eau fixée diminue la densité du So^4Ba théorique, dans des proportions beaucoup moindres que celles que nous avons constatées. La fixation du $BaCl^2$ ne diminue d'autre part que fort peu la densité. Nous sommes donc obligé d'admettre que les variations de densité observées, correspondent au moins en partie à des états moléculaires différents.

Variations de l'eau fixée - Les variations de densité ne tenaient qu'à la fixation de l'eau sur le sulfate de baryum, nous pourrions calculer la densité de cette eau fixée et voir ainsi sous quel état elle est combinée au sulfate de baryum; nous pourrions dire par conséquent, si nous avons affaire à de l'eau fixée mécaniquement ou chimiquement.

Il ne nous paraît pas que cette eau soit fixée chimiquement, la quantité en étant dans certains cas bien faible; toutefois une combinaison de ce genre n'est pas invraisemblable. La proportion d'eau fixée varie de 14,88 pour 100 de SO^4 Ba, pour le précipité, préparé entre - 10 et - 15°, à 5 °/o pour le précipité formé à la température ordinaire, et à quelques centièmes lorsqu'on a fait agir la température de 100° pendant un temps plus ou moins long.

Il n'y a pas pour cette fixation de différences bien nettes entre les précipités obtenus avec le chlorure, l'azotate ou l'acétate.

L'hydratation paraît surtout varier sous l'influence du temps de contact et de la température - Le sulfate de baryum très récent obtenu à froid renferme à peu près 5 °/o d'eau; au bout de huit jours il en renferme 2,5 environ; au bout d'un mois 1 °/o environ - le temps de contact diminue l'hydratation

Préparé à basse température entre - 15° et - 20°, le précipité retient près de 15°/o d'eau; à la température ordinaire la proportion baisse à 5 °/o. Le précipité obtenu à froid et maintenu à 105° environ se déshydrate peu à peu: de 5 °/o la proportion tombe à 2,2 °/o au bout de 24 heures, à 1,2 °/o au bout de cinq jours. Le précipité obtenu vers 100° et maintenu pendant 3 jours à 105° environ renferme à peine quelques

centièmes d'eau.

Variations des sels fixés - Le sulfate de baryum obtenu soit à froid soit à chaud, avec le chlorure et l'azotate de baryum entraîne dans sa précipitation une proportion variable de ces sels. Obtenu avec l'acétate de baryum, le même précipité n'entraîne que des quantités très faibles du réagissant en excès et on doit admettre même que dans ce cas la fixation est nulle.

Pour ce qui est du sulfate de baryum préparé avec le chlorure, on remarque que les variations du chlorure de baryum entraîné tiennent surtout à la température de formation du précipité, et un peu à la dilution des liqueurs, et à l'excès variable du réagissant.

Le précipité préparé à froid fixe environ 2,2 °/o de sel soluble; maintenu à 105 - 110° pendant 24 heures il n'en reteint plus que 0,7 °/o, puis au bout de cinq jours, 0,5 °/o Obtenu à chaud, la proportion est plus faible, sans toutefois que la durée d'action de la température (prolongée pendant un mois) fasse baisser beaucoup cette proportion -

La fixation est un peu plus forte en liqueur concentrée qu'en liqueur plus diluée.

L'excès du réagissant paraît n'avoir que peu d'action, bien que la quantité fixée soit de plus en plus considérable à mesure que cet excès varie de 1, à 2,3,4 °/o.

La durée du contact des réagissants et des produits de la réaction, est sans aucun effet.

La proportion d'azotate retenue par le précipité fait à chaud au moyen de ce sel est plus considérable que celle du chlorure de baryum - C'est peut-être ce qui explique, que l'on ait observé dans les dosages faits en employant l'azotate de baryum, des surcharges assez importantes.

L'acide, mis en liberté ne se fixe pas sur le précipité, nous l'avons vérifié pour le sulfate de baryum obtenu avec le chlorure et à froid; dans les essais faits à chaud, les dosages d'acide ne pouvaient être faits exactement mais il est peu probable que la réaction ait eu lieu différemment. Ce sont ces variations de l'eau et du sel fixés, sous l'influence du temps et de la température qui indiquent le plus nettement qu'il se produit des transformations moléculaires du précipité. Ces transformations entraînant une perte d'eau à la façon de l'éthérification de l'alcool par un acide, ou de la coagulation des substances colloïdales; dans ces deux cas comme dans celui de notre précipité, le rôle de la température est le même sur la vitesse de la réaction; l'influence du temps agit aussi dans le même sens. On s'expliquerait moins bien qu'une combinaison moléculaire plus ou moins hydratée de sulfate et de chlorure de baryum subisse de ces variations.

<u>Applications analytiques</u> - Dans les dosages d'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum, il y aurait donc lieu pour éviter toute cause d'erreur de faire usage comme corps précipitant d'acétate de baryum, au lieu de chlorure généralement recommandé. Mais la difficulté de la filtration rend cet emploi impossible. En opérant avec le chlorure de baryum, il sera utile de prolonger l'action de la température pendant un certain temps, plus considérable qu'on ne le fait généralement - vingt-quatre heures par exemple.

ETUDE DE L'IODURE D'ARGENT.

- - - - - - - - - - - -

Ce précipité se présente souvent sous des aspects assez différents, la couleur en est plus ou moins jaune; l'apparence pulvérulente ou granuleuse; il nous avait paru intéressant de l'étudier au point de vue des variations que sa densité pouvait présenter sous ces aspects physiques divers; le temps nous a manqué pour faire une étude un peu complète et nous ne donnerons que quelques résultats.

Corps réagissants.

L'iodure d'argent a été obtenu par double décomposition au moyen d'iodure de potassium et de nitrate d'argent; l'iodure de potassium exerce une action dissolvante assez grande sur l'iodure d'argent, aussi avons-nous opéré avec un excès d'azotate d'argent, d'autre part, ce dernier sel lui-même se combine quand il est en grand excès, avec l'iodure d'argent en donnant une combinaison moléculaire: nous avons ainsi employé un excès fixé et très faible de nitrate d'argent.

Corps auxiliaire

La réaction:

$KI + Azo^3Ag : AgI + Azo^3K$

fournit un précipité d'iodure d'argent et un liquide renfer-

mant en solution de l'azotate de potassium et l'excès de nitrate d'argent.

La dextrine ne décompose rapidement le nitrate d'argent dissous que si la solution est assez concentrée; en solution étendue, l'action est très lente, et on a tout le temps de faire les observations polarimétriques –

D'autre part, le pouvoir rotatoire de la dextrine n'est modifié ni par l'azotate de potassium ni par le nitrate d'argent étendu, ainsi qu'on peut le voir par les essais suivants: Une même quantité de dextrine a été additionnée dans un cas, d'eau distillée, dans un autre d'une solution concentrée de nitrate de potassium, et dans un troisième de nitrate d'argent, les mélanges occupant le même volume; les déviations obtenues au moyen d'un tube de cinq décimètres ont été identiques:

Dextrine et Q.S. eau distillée pour 100 cem^3 = + 36° 7' 5
Dextrine + 10 gr. Azotate de potassium + eau pr. 100 cem^3 + 36°9'
Dextrine + 1 gr.50 Azotate d'argent + eau p^r 100 cem^3 + 36°9'

Mode opératoire et résultats – On a introduit dans une fiole jaugée de 100 cem^3 des poids donnés de solutions titrées d'iodure de potassium et de nitrate d'argent l'excès de celui-ci étant de 0 gr.800 environ. Le mélange s'échauffe considérablement; après refroidissement on ajoute la dextrine et l'eau distillée – On filtre immédiatement – La liqueur filtrée

est examinée aussitôt au polarimètre en même temps qu'une solution-type de dextrine.

2. On prend la densité.

3. On dose le nitrate d'argent en excès dans un volume connu par pesée à l'état de chlorure d'argent.

4. Les liqueurs d'où l'on a separé l'argent par précipitation sont évaporées, et dans le résidu on dose le potassium à l'état de sulfate.

Nous avons fait ainsi trois essais.

1° Une précipitation au-dessous de 0° en utilisant le mélange réfringérant: glace et sel marin.

2° Une précipitation à la température ordinaire; la température dans ce cas monte rapidement vers 60 - 70°.

3° Une précipitation avec des liqueurs chaudes en évitant les pertes résultant de l'ébullition qui dans certains cas devient tumultueuse.

Les poids des réagissants, et toutes autres conditions étaient absolument identiques dans les trois cas: Nous donnons ici seulement les résultats obtenus au moyen des équations qui nous ont servi pour le sulfate de baryum, le poids du précipité étant de 30 gr. environ.

	Au-dessous de 0°	A la température ordinaire.	A chaud
Densité du précipité	5,52	5,58	5,61
Nitrate d'argent fixé	0 gr.124	0,115	0,105

	Au-dessous de 0°	A la température ordre	A chaud
Nitrate de potassium fixé	0,480	0,43	0,40
Eau fixée	0	0	0

Ils nous indiquent que la densité n'a pas varié d'une manière très notable. Le nitrate d'argent s'est fixé en très petite quantité: 0,3 à 0,4 °/o, mais les quantités sont de même ordre dans les trois cas.

Le nitrate de potassium fixé a atteint 1,5 °/o, enfin, le précipité n'a pas entraîné la plus petite quantité d'eau.

CONCLUSION

En résumé nous avons donné un procédé de détermination de densité des corps solides dont l'application peut être utile dans quelques cas spéciaux. Il peut surtout servir à l'étude de la densité et de la composition des précipités obtenus dans des circonstances diverses. Le temps dont nous pouvions disposer nous a forcé de nous borner à deux exemples le sulfate de baryum, dans lequel nous avons pu suivre certaines variations de densité correspondant selon nous à des différences d'agrégation moléculaire, et l'iodure d'argent pour lequel au contraire nous n'avons pu saisir ces variations les chiffres obtenus dans ce cas nous montrent d'une part, que dans les conditions où nous l'avons préparé, il existe sous un état déjà très stable, et en outre que la méthode permet d'atteindre une limite d'approximation suffisante pour

étudier les états moléculaires différents d'un grand nombre d'autres précipités.